

Title	粒子複合化による固体酸化物形燃料電池の作製とその基礎的特性に関する研究
Author(s)	保原, 夏朗
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59933">https://hdl.handle.net/11094/59933</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	保原夏朗
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第26199号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	粒子複合化による固体酸化物形燃料電池の作製とその基礎的特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 内藤 牧男 (副査) 教授 田中 敏宏 教授 藤原 康文 准教授 阿部 浩也

## 論文内容の要旨

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高出力密度化を目的として、電極反応が起こる電極-電解質界面の微細構造制御に資する粉体材料の作製に関する研究を行った。電極の作製には、触媒/電解質の複合粒子を用い、複合粒子の作製には電極の量産化に貢献すると期待される機械的手法を適用した。得られた複合粒子の特性を評価するとともに、複合粒子から作製された電極の基礎的特性を評価した。得られた結果を基に、複合粒子を空気極および燃料極に搭載した燃料極支持円形平板型SOFC単セルを作製し、その基礎的特性を評価した。

第1章では、固体酸化物形燃料電池が、将来のエネルギー産業と地球環境に適した高効率発電の一役を担うことの期待について、本研究の背景にあるエネルギー事情について述べた上で、固体酸化物形燃料電池の発電原理と、出力損失原因となる主たる電圧損失について説明した。更に、その損失を低減し、高出力密度化を実現するための電極における反応活性点(三相界面)の増大と、それを実現する電極微細構造を作るための低コストの機械的手法による複合粒子作製手法に着目したことを述べた。そして、本研究を行うにあたり、既存の火力設備を基準として、出力密度2W/cm<sup>2</sup>と目標を定めたことについて説明した。

第2章では、空気極用触媒電極材料に、空気極材料として一般的に用いられているペロブスカイト型酸化物La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(以下LSMと略記する)と電解質材料の中でも高イオン伝導度の(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(スカンジウム安定化ジルコニア;以下ScSZと略記する)を採用した。そして、機械的手法によるLSM/ScSZ複合粒子を作製し、その特性、並びに得られた空気極の基礎的特性を評価した。

出発原料の粒子サイズ、LSM/ScSZの配合比、粉体に加える投入エネルギー等をパラメータとして、LSM/ScSZ複合粒子を作製した。作製したLSM/ScSZ複合粒子をペースト化し、ScSZペレット上に塗布して1,300°Cで焼成したハーフセルを作製した。そして、交流インピーダンス法による電気化学特性評価と電極の微細構造観察を行った。その結果、LSM/ScSZの配合条件が界面抵抗低減に最も大きく影響することが分かった。

第3章では、機械的手法による粒子複合化において、原料粉体を処理前に一括投入した場合と、ScSZ原料粉を一定処理時間毎に分割投入した場合等の粉体投入方法が、複合粒子特性、並びに複合粒子より作製された電極の基礎的特性に及ぼす影響について検討した。その結果、ScSZ分割投入による方式が、均質な複合粒子の形成と、得られた電極の界面抵抗低減に最も効果のあることが分かった。

第4章では、複合粒子の量産化技術を検討するため、横軸高速剪断型混合機を用いて、LSM/ScSZ複合粒子を作製し、得られた複合粒子の特性評価を行った。さらに、複合粒子より作製された電極の電気化学特性評価を実施し、

本法の有効性について考察した。

第5章では、これまでの章で行った空気極触媒の作製と評価に加えて、(1)実用基盤データとなり得る燃料極触媒の作製と評価、(2)燃料極支持基板の機械特性評価、(3)複合粒子を空気極および燃料極触媒層に搭載した燃料極支持円形平板型SOFC単セルの作製と、作動温度600~900°Cにおける電池特性評価を行った。

単セルの電池特性評価の結果、900°Cにおける界面抵抗は小さく、機械的手法により作製した複合粒子の触媒作用が効果的に現れた。また、900°Cにおける電池出力は最高で2.7W/cm<sup>2</sup>となり、当初目標の1,000°Cでの出力密度2W/cm<sup>2</sup>を満足する結果を得た。

第6章「総括」では、本研究を要約し、今後の展望を述べた。

## 論文審査の結果の要旨

固体酸化物形燃料電池は、二酸化炭素削減に寄与する環境適合型の高効率発電システムであるが、その実用化に向けてはコスト低減の観点から電池のコンパクト化が必要であり、電池全体の容積に対する出力密度の向上がその重要課題として挙げられる。そこで本論文では、固体酸化物形燃料電池の高出力密度化を目的として、電極反応が起こる電極-電解質界面の微細構造制御に資する複合粒子の作製に関する基礎研究を行うとともに、複合粒子により得られた電極、並びに燃料極支持円形平板型の単電池の基礎的特性を評価した。複合粒子の作製には、量産化に期待できる機械的手法を適用した。得られた主な成果は、次の通りである。

- (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.2</sub>)MnO<sub>3</sub>(以下LSMと略記)粒子表面にイオン伝導度の高い(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.89</sub>(以下ScSZと略記)微粒子を機械的手法により複合化し、得られた複合粒子を固体電解質(ScSZ)上に塗布することにより空気極を作製して複合粒子の特性が電極特性に及ぼす影響を調べている。その結果、LSM粒子表面へのScSZ層の形成と、LSM並びにScSZそれぞれの連結構造の形成が、電極の界面抵抗低減に寄与することを明らかにしている。
- LSM粉体にScSZ粉体を少量ずつ繰り返し添加することにより粒子を複合化し、得られた複合粒子により空気極を作製した場合、LSM粉体とScSZ粉体全量を同時に複合化処理した場合に比べて、電極の界面抵抗が格段に低減することを見出している。さらに界面抵抗低減が、LSM粒子表面への均質なScSZ被覆層の形成によることを明らかにしている。
- 複合粒子の量産化技術を検討するため、横軸高速せん断型混合機を用いて、LSMとScSZの複合粒子を作製するとともに、得られた空気極の特性を評価している。その結果、均質なScSZ層をLSM粒子表面に形成するためには、LSM粒子とScSZ粒子から成る粉体層に、圧縮力とせん断力に基づく機械的作用を、繰り返し負荷する必要があることを提言している。
- 機械的手法により作製された複合粒子を燃料極の作製にも適用し、燃料極支持基板の機械特性の評価を行っている。さらに、複合粒子を空気極、および燃料極に搭載した燃料極支持円形平板型の単電池を試作し、その電池特性評価を行い、高い出力密度を満足することを実証している。

以上のように、本論文は固体酸化物形燃料電池の高出力密度化を目的として、量産化に期待できる機械的手法による複合粒子作製技術を適用してLSMとScSZの複合粒子を作製するとともに、得られた空気極の特性を評価することにより、高性能の空気極作製のための知見を見出している。さらに実際に機械的手法により燃料極支持円形平板型の単電池の基礎的特性を評価することにより、複合粒子を用いて作製した電極が電池の高出力密度化に寄与することを明らかにしており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。